Überführung des Glycerins in Aceton

und

Über

eine neue Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctor-Würde

bei

hochlöblicher philosophischer Facultät zu Marburg

eingereicht

von

Otto Lange

aus Pyritz in Pommern.

Marburg.

Universitäts-Buchdruckerei (R. Friedrich).

1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0141

Nachfolgende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Marburg nach meiner Rückkehr aus dem Feldzuge Mitte Juni 1871 begonnen und bis Ende des Sommer-Semesters 1872 vollendet. Ich fühle mich an dieser Stelle gedrungen, die Gelegenheit nicht vorübergehen zu lassen, des verstorbenen

Herrn Professor Dr. Carius

reges Interesse an meinen Versuchen, welche er durch Rath und That fördern half, mit tiefer Dankbarkeit und Verehrung anzuerkennen und zu bedauern, dass er nicht mehr unter den Lebenden weilt.

Otto Lange.

Ueberführung des Glycerins in Aceton.

Beim Kochen von Fetten des Thier- und Pflanzenreichs mit Wasser und Bleiglätte entdeckte Scheele*) im Jahre 1779 einen Körper, der in der Technik eine nie geahnte Rolle spielen sollte und durch dessen genauere Untersuchung im Laufe der Jahre die Erkenntnis der Constitution der Kohlenstoffverbindungen ungemein gefördert wurde.

Es war eine süss schmeckende Substanz, welche von den neuern Chemikern Glycerin (von γλυκύς, süss) genannt wurde.

Chevreul setzte die Untersuchungen dieses Körpers fort. Er fand als Product der Behandlung von Fetten mit Alkalien und Wasser sowohl Körper mit sauren Eigenschaften, unter welchen Stearin-, Palmitin- und Oelsäure die häufigsten waren, als auch neutrales Glycerin. Die Körper mit sauren Eigenschaften verbanden sich mit Alkalien zu Seifen, Glycerin aber blieb frei. Ferner wies er nach, dass diese beiden Körper nicht isolirt in den Fetten vorhanden seien, sondern verbunden und erst in Folge der Verseifung getrennt würden.

Weiter machte er darauf aufmerksam, dass ähnlich wie die Aether beim Behandeln mit Alkalien in Säuren und Alkohol zerfallen, so sich auch die natürlichen Fette durch Alkalien in fette Säuren und Glycerin, den Alkohol, zerlegen lassen.

*) Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 99.

Berzelius hielt das Glycerin für eine Verbindung eines Radicaloxyds, des Lypyloxyds, mit Wasser, für Lypyloxydhydrat, und die natürlichen Fette sah er an als Verbindungen dieses Lypyloxyds mit fetten Säuren. Die Fette hielt er, wie auch Chevreul für zusammengesetzte Aether und das Glycerin für den Alkohol, welche Ansichten auch durch spätere Untersuchungen bestätigt wurden. Damals verstand man noch unter einem zusammengesetzten Aether eine Verbindung von Säuren mit Oxyden organischer Radicale, den Aethern, während man jetzt die zusammengesetzten Aether auffasst als Alkohole, in denen der alkoholische Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt ist, oder als Säuren, deren Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffgruppen (Alkoholradicale) vertreten ist.

Die Ansichten von Chevreul und Berzelius wurden weiter begründet durch die Untersuchungen von Pelouze*), der die Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure darstellte. Diese Untersuchungen brachten noch wenig Licht in die Erkenntnis der Constitution des Glycerins. Immer noch waren die Verbindungsverhältnisse unbegreiflich, so lange man nur die einatomigen Alkohole kannte.

Berthelot's**) Verdienst ist es, dass er den Begriff des mehratomigen Alkohols in Folge der Untersuchung der Glyceride schuf. Indem er viele der Aetherarten des Glycerins — die sogenannten Glyceride oder natürlichen Fette wie Stearin, Margarin, Palmitin etc. — und die Chloride des Glycerins darstellte, wies er ziemlich wahrscheinlich nach, dass das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol sei, und letztere Ansicht wurde von Wurtz***) bestätigt, indem es ihm 1857 gelang, das Glycerin künstlich darzustellen.

---

*) Ann. Chem. Pharm. 19, 210; 20, 46.

**) ebendas. 88, 304; 92, 301.

***) ebend. 102, 339.

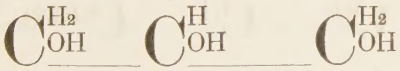
Nimmt man aus der Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n} + 2$ denjenigen heraus, in dem drei Kohlenstoffatome vorhanden sind und substituirt ein Wasserstoffatom desselben durch Brom, so entsteht das Bromür des einsäurigen Alkohols $C_3 H_7 Br$, das Propylbromür; substituirt man zwei Wasserstoffatome durch Br_2, so entsteht das Bromür des zweisäurigen Alkohols, das Propylglycolbromür, $C_3 H_6 Br_2$; und substituirt man endlich drei Wasserstoffatome durch Br_3, so entsteht die Verbindung $C_3 H_5 Br_3$, das dreifach gebromte Allyl, aus welchem nach Behandeln mit essigsaurem Silber und Eisessig $C_3H_5O_3$ $(C_2H_3O)_3$, das Triacetin entsteht, und endlich aus diesem nach Behandeln mit Barytwasser essigsaures Barium und Glycerin.

Das Glycerin gehört also zu den organischen Verbindungen in denen drei Atome Kohlenstoff vorhanden sind und deren jedes mit einer Hydroxylgruppe verbunden ist. Es gehört in der Reihe an folgenden Platz:

$$C_3H_7OH; \quad C_3H_6 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.; \quad C_3H_5 \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

Propylalkohol; Propylenglycol; Glycerin.

Seine Constitution drückt folgende Formel aus:



Es ist demnach ein dreiwerthiger Alkohol, der drei Atome einbasischer Säuren zu binden vermag, so dass die Zahl seiner einfachen Verbindungen z. B. in den in der Natur vorkommenden Fetten, je nachdem er mit ein, zwei oder drei Atomen derselben oder verschiedener Säuren bei Annahme von tausend derselben, die enorme Zahl von ca. 167 Millionen erreichen würde, wie Kraut*) berechnet hat.

*) Kraut, die Industrie der Fettkörper und das Glycerin. Amtl. Ber. üb. d. Wiener Weltausstellung 1873. B. III. Abth. I. S. 508.

Es liegt aber dem Zwecke dieser Arbeit fern alle verschiedenen Klassen der Verbindungen des Glycerins durchzugehen, ich will mich vielmehr darauf beschränken, einige Abkömmlinge desselben zu betrachten und aufzuzählen, sein Verhalten gegen einige Reagentien zu erörtern, sodann nachzuweisen, wie lange es seinen Charakter als Glycerin bewahrt d. h. bis zu welchem Punkte sich seine Abkömmlinge noch in Glycerin wieder umwandeln lassen und zum Schluss noch die Umwandlung in andere Körperklassen bei weiterer Einwirkung der Reagentien ins Auge fassen.

Wasserentziehende Mittel wie Phosphorsäurehydrid verwandeln es in Akroleïn

$$C_3H_5\,(OH)_3 - 2H_2O = C_3H_4O.$$

Akroleïn besitzt die Eigenschaften des Aethylaldehyds und ist die dem Aldehyd entsprechende Verbindung der Allylreihe; es verbindet sich mit Wasserstoff im stat. nasc. zu Allylalkohol C_3H_5OH*) Das Akroleïn entsteht aus Allylalkohol durch Oxydation, indem zwei Wasserstoffatome herausgenommen werden.**) Es entsteht ferner aus Acetonbromür und Dijodaceton mit Ag_2O.***) Seine Constitution ist folgende

$$C^{H_2}\!=\!\!=\!C^{H}\!-\!\!-\!C^{OH.}\dagger)$$

Durch reducirende Mittel z. B. durch Jodwasserstoffsäure wird der dreiwerthige Alkohol $C_4H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$, das Glycerin, in C_3H_5J, das Jodür, des einatomigen Allylalkohols C_3H_5OH um-

*) Claus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870. S. 404.

**) Cahours u. Hofmann, Ann. Ch. Pharm. 102, 385.

***) Linnemann, ebend. 125, 307.
Suppl. 3, S. 257.

†) Tollens, ebend. 156, 143.

gewandelt, desselben Alkohols, der auch, wie oben gezeigt, aus Glycerin entsteht mit dem Zwischengliede Akroleïn; das dreiwerthige Radical des Glycerins C_3H_5 ist also zu einem einwerthigen geworden, nachdem aus dem Glycerin zwei Hydroxylgruppen ausgetreten sind. Allylalkohol hat die Constitution:

und lässt sich wieder in Glycerin zurückverwandeln.

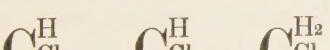
Von den Körpern, die durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Glycerin entstehen, sind zuerst die sogenannten Chlorhydrine zu erwähnen, die dadurch entstanden sind, dass die Hydroxylgruppen des Glycerins durch Chlor substituirt sind.

Berthelot liess Chlorwasserstoffsäure auf Glycerin einwirken und erhielt Monochlorhydrin

Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure entsteht Dichlorhydrin

Bringt man dieses mit Phosphorchlorid zusammen, so entsteht Trichlorhydrin

Eine weitere Chlorirung erfolgt, wenn man auf letzteren Körper Chlor einwirken lässt, wodurch für ein Wasserstoffatom Chlor substituirt wird und das Tetrachlorid entsteht:

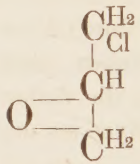


Hierher gehört auch das Epichlorhydrin, von Reboul Glycid

genannt, erhalten durch Behandeln von Dichlorhydrin mit Kalihydrat:

$$C_3H_5OHCl_2 + KHO = H_2O + ClK + C_3H_5OCl.$$

Während in den Chlorhydrinen die Kohlenstoffatome in einfacher Weise verbunden sind, ist die Constitution des Epichlorhydrins etwas verwickelter. Sie wird nach den neuesten Forschungen von Reboul durch folgende Formel ausgedrückt:



das Sauerstoffatom kettet also zwei Kohlenstoffatome zusammen. Doch hiervon später, da ich nochmals auf diesen Körper im zweiten Theil dieser Abhandlung zurückkommen werde.

Aehnlich wie die Chlorhydrine entstehen die Brom- und Jodhydrine. Alle diese, sowie das Glycid, haben den Charakter des Glycerins bewahrt, denn sie lassen sich durch einfache Reactionen wieder in Glycerin zurückführen, indem z. B. in den Chlorhydrinen die Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, das Epichlorhydrin durch Behandeln mit Salzsäure in Dichlorhydrin und dieses in vorhin erwähnter Weise in Glycerin übergeht.

Ueberführung der Glycerinderivate in Acetonderivate.

Eine andere Umwandlung tritt ein, wenn man auf einen Abkömmling des Glycerins, auf das Dichlorhydrin, Brom einwirken lässt. Dadurch hört der genetische Zusammenhang auf und die Glycerinderivate gehen in Acetonderivate über.

Nach Carius*) wird Dichlorhydrin mit Brom im Kolben bei aufwärtssteigendem Kühler auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; allmählig steigert man die Temperatur, so dass ein constanter Strom von Bromwasserstoffgas sich entwickelt. Liesse man anfänglich gleich eine stärkere Erhitzung eintreten, so würde eine zu energisch auftretende Gasentwicklung viel Brom mit sich fortreissen. Wenn sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, so ist das Ende der Reaction eingetreten, was in der Regel nach zweitägiger Einwirkung erfolgt. Wenn man das hellbraune Product in der Kälte mit Wasser schüttelt, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der Masse glänzende krystallinische Blättchen ab, deren Zusammensetzung die des zweifach gebromten und gechlorten Acetons $C_3 H_2 Cl_2 Br_2 O + 4(H_2 O)$ ist.

Die Entstehung des Körpers aus einer Glycerinverbindung, zumal bei grossem Ueberschuss von Dichlorhydrin und in einfacher Reaction ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, sagt Carius, der sich dieselbe auf zwei verschiedene Arten denkt:

$$C_3 H_6 Cl_2 O + Br_2 = C_3 H_4 Cl_2 O + 2(Br H)\ C_3 H_4 Cl_2 O + Br_4 = C_3 H_2 Cl_2 Br_2 O + 2(Br H)$$

oder

$$C_3 H_6 Cl_2 O + Br_6 = C_3 H_3 Br_3 Cl_2 O + 3(Br H)\ C_3 H_3 Br_3 Cl_2 O = C_3 H_2 Cl_2 Br_2 O + Br H.$$

*) Ann. Chem. Pharm. 155, 35.

Was die Ausbeute betrifft, so habe ich folgende Resultate erhalten, und wenn diese günstig sein sollen, so muss ein grosser Ueberschuss von Dichlorhydrin angewandt werden. So gaben 340 Gramm gut getrocknetes und rectificirtes Dichlorhydrin mit 422 Gramm Brom erhitzt ein Product von 156 Gramm der krystallinischen Verbindung.

300 Gramm Dichlorhydrin und 369 Gr. Brom geben 135 Gr. Product.

Aus einer Mischung von 400 Gr. Dichlorhydrin und 496 Gr. Brom destillirten 292 Gr. Bromwasserstoff über und es blieben 604 Gr. zurück, die mit Wasser versetzt 220 Gr. des Körpers auskrystallisiren liessen.

Es ist nicht nöthig wasserfreie Rohmaterialien anzuwenden, da dadurch die Entstehung des vorliegenden Körpers nicht beeinflusst wird. Ich muss hier die Dissertationsschrift von Wolff »Ueber einige an den Propylphycit sich anschliessende Körper. 1868« erwähnen, die denselben Körper behandelt, der »nur entstände, wenn man wasserfreie Materialien anwende;« aber irrthümlicher Weise giebt Wolff nach seiner Analyse die Zusammensetzung des Körpers $C_3 H_5 Br Cl_2 O$ an, woraus er durch Behandeln mit Alkalien den sogenannten Propylphycit $C_3 H_8 O_4$ entstehen lässt, einen Körper vom Character eines viersäurigen Alkohols mit drei Kohlenstoffatomen.

Das Dichlordibromaceton wird rein erhalten durch Entwässern der Krystallverbindung. Zu dem Zwecke schmilzt man es bei etwa 60°C. »Es ist eine specifisch schwere, mässig dünne, farblose Flüssigkeit, die auch bei — 10°C. nicht erstarrt, von eigenthümlichem Geruch, deren Dampf die Schleimhäute heftig angreift. Löslich ist es in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser.« *)

Die Eigenschaften des Körpers, seine Krystallform und Zusammensetzung sind denen des bekannten und besonders von

*) Carius, Ann. Chem. Pharm. 155, 35 sq.

Staedeler**) untersuchten gechlorten Acetons so analog, dass schon daraus ein Schluss auf die Constitution der Verbindung zu ziehen ist. Dass es sich aber hier wirklich um ein solches Substitutionsproduct handelt, geht mit grosser Sicherheit aus dem chemischen Verhalten des Körpers hervor. Carius drückt sein Verhalten gegen Barythydrat und gegen Alkohol durch folgende Formel aus:

$$\begin{array}{r|l} CH_2\,Cl.\,CO. & C\,Br_2\,Cl \\ OH_2 + OH & H + (OH_2)2 \\ \hline CH_2\,OH.\,CO\,.\,OH & + C\begin{cases} O \\ OH \\ H \end{cases} \end{array}$$

$$Cl\,H + (Br\,H)_2 + Cl\,H.$$

$$C_3\,H_2\,Cl_2\,Br_2\,O + (OH_2)_3 = (Cl\,H)_2 + (Br\,H)_2 + CO_2 + C_2\,H_4\,O_2$$

$$C_3H_2Cl_2Br_2O + (C_2H_5OH)_4 = ClC_2O_5 + BrC_2H_5 + CH_3O + C_2H_4O_3.$$

Die Ueberführung des Dichlorhydrins war das erste Beispiel der Ueberführung eines Glycerinderivates in ein Acetonderivat: es blieb nur noch übrig den interessanten Versuch der Ueberführung in Aceton selbst zu machen, um so die Darstellung von Aceton aus Glycerin bewirkt zu haben.

Auf Veranlassung und mit Unterstützung des Herrn Prof. Carius habe ich folgende dahin zielende Versuche angestellt, die ich schon kurz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft VI, 99 mitgetheilt habe.

---

*) Ann. Ch. Pharm. 111, 293.

Reduction des Dichlordibromaceton.

Das krystallisirte Dichlordibromaceton wurde unter Wasser der Einwirkung von granulirtem Zinn, welches in grossem Ueberschuss angewendet wurde, ausgesetzt. Durch etwas Schwefelsäure und zeitweises Erwärmen wurde die Reaction eingeleitet und begünstigt. Eine höhere Temperatur als 40°C hemmt die Reaction, da alsdann das schmelzende Dichlordibromaceton das Zinn umhüllt und weiterer Einwirkung entzieht. Die Reaction ging langsam von Statten unter Auftreten von Bromwasserstoff und nahm mehrere Wochen in Anspruch. Alsdann wurde die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat fractionirt und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet. Ich erhielt eine brennbare, stark nach Aceton riechende Flüssigkeit von ungefähr dem Siedepunkt des Acetons 58°C; jedoch war dasselbe noch durch eine bromhaltige Flüssigkeit bis zu ca. 4% verunreinigt, wahrscheinlich durch Isopropylbromür, entstanden durch secundäre Einwirkung des Reductionsmittels nach der Gleichung:

$$C_3H_2Cl_2Br_2O + H_{10} = C_3H_7Br + BrH + 2ClH + H_2O.$$

Aceton und Isopropylbromür haben so nahe liegende Siedepunkte, dass die Trennung beider Körper durch fractionirte Destillation nicht bewerkstelligt werden konnte.

Nach der von Limpricht*) entdeckten Methode gelang die Abscheidung des Acetons durch Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium und zwar wurde zu einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, welches durch Einleiten von reiner schwefliger Säure in reines kohlensaures Natrium, dargestellt war, das bei 58°C siedende Product unter Abkühlen vorsichtig zugesetzt. Bei kräftigem Umschütteln löst es sich mit bedeutender Wärmeentwicklung auf, so dass man zweck-

*) Ann. Ch. Pharm. 93, 293.

mässig einen aufsteigenden Kühler vorlegt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu blättrigen, glänzenden Krystallen von saurem schwefligsaurem Aceton-Natrium $C_3H_6OSNaHO_3$ oder $C_3H_5NaSO_3 + H_2O$. Die Krystalle wurden schnell mit 50% gem Alkohol abgewaschen, filtrirt, stark zwischen Fliesspapier gepresst und einige Stunden über Schwefelsäure getrocknet. Eine gewogene Menge wurde vorsichtig an der Luft geglüht, mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht und als schwefelsaures Natrium gewogen. Dabei stellte sich heraus, dass immer etwa 10% zuviel ermittelt wurden. Ein Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol führte zu keinem besseren Resultat; deshalb wurde bei einem nächsten Versuch frisches wie oben beschriebenes saures schwefligsaures Natrium mit einem Ueberschuss der Acetonsubstanz geschüttelt, schnell filtrirt, stark zwischen Fliesspapier gepresst und einige Stunden über Schwefelsäure getrocknet. Die nachherige Analyse lieferte befriedigende Resultate.

a) Natriumbestimmung.

0,2636 Gramm lieferten vorsichtig an der Luft geglüht, wobei das Aceton weggeht, mit Schwefelsäure befeuchtet und nochmals geglüht, 0,1160 Gr. SNa_2O_4, entsprechend 14,25% Na.

b) Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

0,3268 Gr. lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1306 Gr. Wasser, entsprechend 4,44% H. und 0,2665 Gr. Kohlensäure, entsprechend 22,24% C.

Berechnet für $C_3H_6OSNaHO_3$	Gefunden
C. 22,22	22,24
H. 4,32	4,44
Na. 14,19	14,25

Dass der Gehalt an SNa_2O_4 immer etwas zu hoch gefunden wurde, lag darin, dass das schwefligsaure Aceton-Natrium niemals von schwefelsaurem Natrium frei zu erhalten war, weil sich wahrscheinlich beim Einleiten von schwefliger Säure in die Sodalösung immer schon etwas Schwefelsäure bildet, möglich aber auch, dass die Aceton-Natriumverbindung unter Abscheidung von Aceton, daher auch der Geruch der Verbindung, sich leicht zersetzt und bei der Analyse einen Ueberschuss von Natrium liefert.

Zur Sicherheit wurde aus reinem auf gewöhnliche Weise erhaltenem Aceton die Verbindung, mit saurem schwefligsaurem Natrium hergestellt und analysirt: es resultirte stets ein Ueberschuss von SNa_2O_4.

Ein Versuch, bei dem statt des granulirten Zinks Zinkstaub genommen wurde, verunglückte, weil bei der äusserst feinen Vertheilung des letzteren die Einwirkung so energisch vor sich ging, und dadurch eine so beträchtliche Wärmeentwicklung eintrat, dass grosse Massen der Substanz aus der Retorte herausgeschleudert wurden; es bildete sich dabei viel Zinkoxyd.

Fernere Versuche wurden angestellt mit Jodwasserstoffsäure als Reductionsmittel, wobei die Resultate mit den vorhin erwähnten übereinstimmten. Es beruht die Reaction auf der Eigenschaft der Jodwasserstoffsäure den Wasserstoff leicht unter Abscheidung von Jod abzugeben, welcher dann mit Chlor oder Brom in statu nascendi zu Brom- und Chlorwasserstoff zusammentritt und an Stelle des Broms und Chlors Wasserstoff substituirt.

Das feste $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O$ wurde mit 50% ger Jodwasserstoffsäure, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf festes unter Wasser fein vertheiltes Jod erhalten wurde, in einer geräumigen Retorte, der ein aufwärtssteigender Kühler vorgelegt war, zusammengebracht. Die Masse erwärmt sich bis 35° C. unter Auftreten von Bromwasserstoffdämpfen. Schliesslich wurde die Masse gelinde erhitzt, bis sich kein Jod mehr

am Boden des Gefässes abschied. Dieses Jod wurde darauf mit $S Na_2 O_3$ in Jodwasserstoff übergeführt und etwa die Hälfte aus dem Gefäss abdestillirt, fractionirt und über Chlorcalcium getrocknet. Das Product siedete bei 56 — 57°, war aber stets verunreinigt, wie bei der Reduction mit Zink durch einen bromhaltigen Körper, ein Übelstand der auch hier eine directe Analyse unmöglich machte. Das Verhältnis zwischen Dichlordibromaceton und Jodwasserstoffsäure hatte keinen Einfluss auf die Bildung des Körpers; es wurden eine ganze Reihe dahin zielender Versuche unternommen. Selbst ein Versuch, wobei das bei der Reaction sich abscheidende Jod durch Einleiten von schwefliger Säure immer wieder in Jodwasserstoff übergeführt wurde, war vergeblich; der bromhaltige Körper, Isopropylbromür wie oben, war immer vorhanden und liess sich nicht isoliren. Ebenso wenig gelang es eins der andern Derivate des Acetons, etwa das Monochlor- oder Dichloraceton zu isoliren. Ein dahin zielender Versuch wurde folgendermassen angestellt: Vier Theile Jodwasserstoff und ein Theil Dichlordibromaceton wurden gelinde erwärmt, und nachdem etwa ein Drittel der Zeit, die die vorherigen Versuche beansprucht hatten, vorüber war, wurde die noch vorhandene Jodwasserstoffsäure schnell durch Kupfervitriol und schwefligе Säure in das unlösliche Kupferjodür übergeführt. Nachdem der Inhalt des Kolbens bis zur Hälfte abdestillirt war, wurde der Rest, so wie die höheren Fractionsrückstände mit Äther ausgezogen. Es gelang nicht irgend etwas für die Analyse Brauchbares zu isoliren. In den niedrig siedenden Destillaten aber wurde der zwischen 56 — 57° C übergehende nach Aceton riechende Körper gefunden, mit saurem schwefligsaurem Natrium verbunden und analysirt.

Natriumbestimmung.

0,2938 Gr. lieferten nach dem Glühen und Befeuchten mit Schwefelsäure und nochmaligem Glühen 0,1259 Gr. SNa_2O_4

entsprechend 14,05% Na, während die Theorie 14,19% Na verlangt.

Aus allen diesen Versuchen schloss ich, dass die Reaction des Dichlordibromacetons mit Jodwasserstoff ebenfalls wie mit Zink gelingt, dass aber das Verhältnis zwischen Substanz und Reductionsmittel ohne Einfluss auf den guten Verlauf der Reaction ist.

Da endlich eine theilweise Reduction des Dichlordibromacetons, wie oben angeführt, nicht gelingen wollte, so scheint es, als ob, sobald ein Molecül $C_3H_2Cl_2Br_2O$ von den Reductionsmitteln angegriffen wird, es sofort durch alle Derivate hindurch bis zum Aceton hinab reducirt, und dann erst ein neues Molecül in Angriff genommen wird.

Aus der Acetonverbindung das Aceton durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium wieder abzuscheiden und das Product auf Dampfdichte, Siedepunkt und speicifisches Gewicht zu prüfen, scheiterte aus Mangel an Material.

So ist dies also das erste Beispiel der Umwandlung von Glycerin in Aceton. Die Constitution des letztern ist folgende:

$$CH_3\text{---}CO\text{---}CH_3.$$

Durch Electrolyse eines Gemisches von Aceton und Salzsäure erhielt Riche*) Monochloraceton;

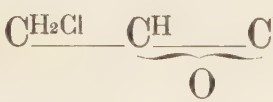
$$CH_2Cl\text{---}CO\text{---}CH_3$$

ein mit dem Epichlorhydrin isomerer Körper, welcher wie schon oben erwähnt, entsteht, wenn man Natronhydrat auf Dichlorhydrin einwirken lässt.

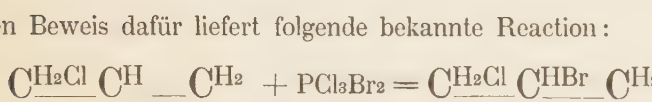
Bei dem Monochloraceton ist das Sauerstoffatom nicht mit Wasserstoff zu einer Hydroxylgruppe verbunden vorhanden, sondern an Kohlenstoff allein gebunden, ähnlich wie beim Epi-

*) Ann. Chem. Pkarm. 112, 321.

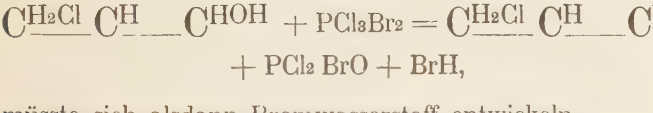
chlorhydrin, wo der Sauerstoff zwei Kohlenstoffatome eng an einander kettet:



Den Beweis dafür liefert folgende bekannte Reaction:



wäre eine Hydroxylgruppe vorhanden, so wäre die Zersetzung so:



es müsste sich alsdann Bromwasserstoff entwickeln.

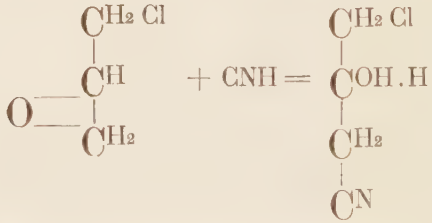
Einen weitern Unterschied zwischen beiden Körpern zeigt ihr Verhalten gegen Silberoxyd*). Monochloraceton wird leicht davon angegriffen, wobei die Zersetzungsproducte des Acetons Essigsäure, Glycolsäure, Ameisensäure und Kohlensäure entstehen, während Epichlorhydrin sehr widerstandsfähig ist, aber schliesslich doch sich wieder in Glycerin zurückverwandeln lässt.

*) Linnemann, Ann. Ch. Pharm. 134, 170.

Ueber eine neue Verbindung von der Zusammensetzung der Blausäure.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 99.)

Das Epichlorhydrin besitzt die Eigenschaft sich mit vielen Körpern z. B. mit Salzsäure zu Dichlorhydrin, mit Wasser zu Monochlorhydrin, mit Eisessig zu Acetochlorhydrin*), mit Säureanhydriden und Chloriden**) mit Ammoniak, mit saurem schwefligsaurem Natrium***) u. s. w. direct zu verbinden. Gestützt auf diese Eigenschaft des Epichlorhydrins, die Elemente mancher Molecüle direct zu addiren, versuchte ich, sein Verhalten gegen Blausäure zu studiren. Die Entstehung des vermutheten Körpers wurde nach folgender Formel gedacht:



Wenn diese Verbindung sich mit Alkalien zerlegen liesse, sollte ein Körpeer entstehen, der gleich oder isomer der Dioxybuttersäure, $C_4H_8O_4$, wäre, welche Friedel und Machuca†) aus der Dibrombuttersäure glauben erhalten zu haben. Aehnlich verläuft die Reaction von Staedeler††), der Blausäure, Wasser

*) Reboul, Ann. Ch. Pharm. Suppl. I., 222.
**) Truchot, ebend. 138, 299.
***) Darmstaedter, ebend. 148, 124.
†) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II. 70.
††) ebend. III. 277.

und Salzsäure auf Aceton einwirken liess und Acetonsäure erhielt, eine Säure, die identisch ist mit der Oxyisobuttersäure.*)

In der erwarteten Richtung gelangen die Versuche nicht, weder Chlorhydrin

$$C_3H_5 \begin{cases} OH \\ Cl \\ CN \end{cases}$$

noch aus diesem resultirende Säuren

$$C_3H_5 \begin{cases} OH \\ Cl \\ CO.OH \end{cases} \quad \text{und} \quad C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

konnten aufgefunden werden. Dagegen führte die Untersuchung zu einem interessanten und ganz unerwarteten Resultate, das ich schon kurz in den Berichten der deutschen chem. Ges. VI., 99 veröffentlicht habe.

Wasserfreie Blausäure, welche aus Blutlaugensalz dargestellt und oftmals durch Destillation über Chlorcalcium getrocknet war und ebenfalls sorgfältig getrocknetes Epichlorhydrin wurden zu gleichen Theilen in starkwandige Röhren eingeschlossen und einige Stunden auf 180°C erhitzt, bis gelinde Bräunung eintrat Das ölige Product wurde von überschüssiger Blausäure befreit und mit Barythydrat gekocht, wobei eine bedeutende Ammoniakentwicklung auftrat. Nach Wegschaffen des Chlors mit schwefelsaurem Silber, des überschüssigen Silbers mit Schwefelwasserstoff und der Schwefelsäure durch kohlensaures Barium, resultirte eine saure Flüssigkeit, aus der ein Bariumsalz darzustellen versucht wurde. Auf keine Weise aber war dasselbe zum Krystallisiren zu bringen. Ebenso missglückte es mir, ein zur Analyse brauchbares Kalk-, Zink-, Kupfer- u. s. w. Salz darzustellen. Alle blieben dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeiten, die unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer zähen,

*) Markownikoff, ebend. 146, 339.

hornartigen Masse zusammentrockneten und auch nicht durch Fällen mit Alkohol in eine zur Analyse passende Form zu bringen waren.

Ein anderer Versuch war folgender: 45 Gr. Epichlorhydrin und 50 Gr. Blausäure, beide sorgfältig getrocknet, wurden wie oben im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C erhitzt und das Product der Destillaton unterworfen. Bis 120° ging meist unverändertes Epichlorhydrin über, von 150—160° dagegen unter starker Zersetzung und heftiger Entwicklung von Blausäure eine ölige, gefärbte, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Dieses Product welches ebenfalls, mit Alkalien gekocht, Ammoniak entwickelte, lieferte auch kein Salz, welches zur Analyse geeignet gewesen wäre.

Ein anderer Versuch, direct die Säure darzustellen durch Erhitzung von Epichlorhydrin, Blausäure, Wasser und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Staedeler*) missglückte gleichfalls. Wenn die Röhren auf etwa 120° erhitzt wurden, verwandelte sich der Inhalt in eine gelbe dickflüssige Masse, in der bald lange Nadeln anschossen. Bei genauerer Untersuchung waren diese Nadeln aber nichts anderes als schwefelsaures Ammonium; die andere Masse bestand aus Ameisensäure und einer süslichen, gelblichen, in Aether löslichen, dickflüssigen Substanz, wahrscheinlich Glycerin. Die Ameisensäure wurde nachgewiesen durch die Krystallform des Bariumsalzes, des neutralen und basischen Kupfersalzes, durch die Barium- und Kupferbestimmung und durch die Elementaranalyse.

Während dieser resultatlosen Untersuchung bildete sich in einer Röhre, in der Blausäure und Epichlorhydrin zu gleichen Theilen, beide in trocknem Zustande sich befanden und die fast drei Monate lang bei Zimmertemperatur, bei Gelegenheit auch dem Sonnenlicht ausgesetzt, sich überlassen und nach zwei

*) Ann. Ch. Pharm. III. 277.

Monaten dunkel gefärbt und schliesslich zu einer trocknen, festen, kohligen Masse unter Volumverminderung geschwunden waren, ein eigenthümlicher krystallinischer Körper, dem grössere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die schwarze Masse, die noch stark nach Blausäure roch, wurde mit Mühe aus der Röhre herausgebracht und mit Aether ausgezogen. Der grösste Theil des Aethers wurde abdestillirt. Aus dem Rest der Lösung krystallisirte im luftleeren Raum ein braungefärbter Körper heraus. Wurde die Lösung des Körpers auf dem Wasserbade eingedampft, so zersetzte sich derselbe unter Abscheidung humusartiger Flocken.

In grösserer Masse wurde dieser Körper auf andere Weise dargestellt. Wasserfreies Epichlorhydrin wurde mit trockner Cyanwasserstoffsäure in grössere Röhren eingeschlossen und nach kurzer Zeit mischten sich die beiden Schichten unter kaum merklicher Erwärmung. Die Röhren wurden dann im Wasserbade auf 40—50° erwärmt. Nach viertägigem Erhitzen bräunte sich der Inhalt und nach vierzehn Tagen hörte die Destillation der überschüssig zugesetzten Blausäure nach dem kälteren, aus dem Wasserbade herausragenden Ende der Röhren auf unter Abscheidung von schwarzen, festen, humusartigen Massen. Nach siebzehntägigem Erhitzen wurde das Material verarbeitet. Die Zeit der Einwirkung in den Röhren war verschieden. Der Inhalt einer Röhre war nach neun Tagen schon fertig gebildet, in einer andern, die schon einmal gebraucht und die noch Spuren humusartiger Substanz enthielt, war die Reaction sogar schon nach fünf Tagen zu Ende.

Innerhalb der Zeit der Einwirkung wurden, so lange der Inhalt der Röhren noch flüssig war, von zwei zu zwei Tagen Proben herausgenommen, aber nach Abdampfen der überschüssigen Blausäure keine Krystalle gefunden. Es scheint demnach, dass sich die Krystalle erst bilden, nachdem die kohlige Zersetzung eingetreten ist.

Später fand ich, dass es nicht einmal nöthig war zum Entstehen des neuen Körpers beide Rohmaterialien trocken anzuwenden und aus diesem Moment fand Wippermann, der meine durch meinen Abgang von der Universität und Uebertritt in die practische Fabrikthätigkeit unterbrochenen Arbeiten aufgenommen, fortgesetzt und in den Ber. d. deut. chemischen Gesellschaft VII, 767 kurz publicirt und im Weiteren zu einer Dissertationsschrift (1874 erschienen) benutzt hat, dass überhaupt das Epichlorhydrin zur Bildung des neuen Körpers nicht nothwendig gegenwärtig zu sein brauche, dass es nur in sofern wirke, als es die etwa vorhandenen Spuren vorhandener Säuren aufnehme und dass es auch z. B. durch kohlensaures Natrium ersetzt werden könne.

Wenn die Ätherauszüge der Einwirkung von Epichlorhydrin und Blausäure langsam krystallisiren ohne Anwendung höherer Temperatur, wobei leicht Zersetzung eintritt, so bilden sich grössere Krystalle des Körpers, welche Ähnlichkeit mit denen der Cyanursäure haben. Aus den ersten Ätherauszügen entstanden lange, dünne, dem monoklinischen, nach Wippermann dem triklinischen System angehörige Nadeln, nach wiederholtem Umkrystallisiren dünne Blättchen, die in der Mutterlauge perlmutterartig schimmerten. Aus der Lösung in heissem Alkohol langsam im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet bildeten sich bis zu zwei Millimeter grosse Krystalle. Hier herrschte das Prisma mit dem Orthopinakoid und der basischen Endfläche besonders vor, während bei anderen wieder das Klinopinakoid mehr hervortrat, bei denen dann die Form mehr zusammengedrückten Tafeln ähnlich sah. Die Krystalle waren selbst durch mehrfaches Umkrystallisiren nicht farblos zu erhalten; sie haben immer eine rothbraune Farbe, ziemlich starken Glanz und sind schön roth durchscheinend.

Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht, in absolutem Äther schwer, leichter in absolutem Alkohol, noch mehr in

heissem löslich. Erhitzt man dieselben auf dem Platinblech, so verpuffen sie mit rother Flamme unter starkem Blausäuregeruch. Die Reaction der Lösung ist eine neutrale. Erhitzt man die wässrige Lösung mit Alkalien, so tritt starke Ammoniakentwicklung auf. Die concentrirte wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid eine grüne Fällung unter Entwicklung von Blausäure.

Kohlen-, Wasser- und Stickstoffbestimmung.

Mit vorgelegter Kupferspirale und chromsaurem Blei verbrannt gaben:

1) 0,3685 Gr. Substanz 0,6070 Gr. Kohlensäure, entsprechend 44,92 % C. nur 0,2004 Gr. Wasser, entsprechend 6,05 % H.
2) 0,2804 Gr. Substanz 0,4771 Gr. Kohlensäure, entsprechend 45,80 % C. und 0,1080 Gr. Wasser entsprechend 4,24 % H.
3) 0,2061 Gr. Substanz 0,3482 Gr. Kohlensäure, entsprechend 46,08 % C. und 0,0815 Gr. Wasser, entsprechend 4,39 % H.
4) 0,2087 Gr. Substanz 0,1803 Gr. Stickstoff entsprechend 51,88 % N.
5) 0,1687 Gr. Substanz 0,0885 Gr. Stickstoff, entsprechend 52,49 % N.

Gefunden.

	C.	H.	N.
1)	44,92	6,05	—
2)	45,80	4,28	—
3)	46,08	4,39	—
4)	—	—	51,88
5)	—	—	52,49

Berechnet auf CNH.

C. 44,44
N. 51,85
H. 3,70

Die Resultate der Analysen stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung schlecht; es ist dies wahrscheinlich in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz unter Bildung kohliger Masse begründet. Denselben Grund hat offenbar auch die Färbung der Krystalle, da ich dieselben in kleinen Mengen oft fast farblos erhielt.

Zersetzung der Stickstoffverbindung.

Diese Verbindung wurde mit überschüssigem, wässerigem Barythydrat gekocht, um die Säure, die oben vermuthete Dioxybuttersäure darzustellen, da eine Ammoniakentwicklung eine derartige Reaction vermuthen liess. Beim Wegschaffen des Bariums durch Schwefelsäure entwickelte sich auffallend viel Kohlensäure. Etwas Kohlensäureentwicklung musste vermuthet werden, da das käufliche Barythydrat etwas kohlensaures Barium enthielt. Hier lag also eine Spaltung des Körpers vor, ein Umstand, der auf einen andern Gedanken führte, welcher im Späteren eine Stelle finden wird.

Um das Bariumsalz der Säure darzustellen, wurde wieder zu der Lösung etwas Barythydrat zugesetzt und dann um den Ueberschuss des letzteren wegzuschaffen, Kohlensäure eingeleitet, wodurch das Barium wieder völlig herausgenommen wurde. Damit war also die Vermuthung, eine Säure unter Händen zu haben, hinfällig geworden. Als die Flüssigkeit eingedampft wurde, krystallisirten monoklinische Prismen heraus, die süssen Geschmack besassen, von ziemlich bedeutender Härte waren, dass sie beim Zerreiben unter dem Pistill knirschten.

Diese Eigenschaften, wie die Analyse, legten den Gedanken nahe, dass Glycocoll vorläge. Die Krystalle sind weder in Alkohol noch in Aether löslich, leicht dagegen in Wasser von schwach saurer Reaction; im Reagenzrohr erhitzt entwickelte sich Ammoniak.

Kohlen-, Wasser-, Stickstoffbestimmung.

Nach Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale ergaben:

1) 0,2062 Gr. Substanz 0,2434 Gr. Kohlensäure, entsprechend 32,19% Kohlenstoff und 0,1360 Gr. Wasser, entsprechend 7,32% Wasserstoff.
2) 0,1523 Gr. Substanz 0,02967 Gr. Stickstoff, entsprechend 19,50% N.
3) 0,1922 Gr. Substanz 0,0361 Gr. Stickstoff, entsprechend 18,80% N.

Berechnet für $C_2 H_5 NO_2$;		erhalten.	
		I.	II.
C	32,00	32,19	
H	6,66	7,32	
N	18,66	19,50	18,80

Weitere Analysen auszuführen, verhinderte leider der Mangel an Material, aber folgende Eigenschaften lassen über die Identität des Körpers mit Glycocoll keinen Zweifel aufkommen. Vorliegender Körper hat ebenso wie das Glycocoll das Vermögen, in sehr geringer Menge die Fällung des schwefelsauren Kupferoxyds durch Kali zu verhindern, wobei die Lösung eine blaue Farbe annimmt*).

Salze des Glycocolls.

Die Salze des Körpers gleichen ebenfalls denen des Glycocolls. Eine Lösung mit etwas Oxalsäure versetzt, lässt ein schwer lösliches Salz in langen rhombischen Spiessen auskrystallisiren; mit Salpetersäure versetzt, scheiden sich nach vorsichtigem Abrauchen des Ueberschusses Krystalle in langen viereckigen Tafeln ab, ähnlich dem salpetersauren Kalium treppenartig

*) Gerhardt I., 250.

aufgebaut; mit Salzsäure versetzt, entsteht ein zerfliessliches Salz, zu demselben Quecksilberchlorid hinzugefügt, ein Doppelsalz der Krystallform nach dem rhombischen System angehörend.

In wässriger Lösung mit Kupferoxyd gekocht, filtrirt und ausgewaschen, krystallisirte ein Salz in schönen, blauen, sternförmig gruppirten Nadeln heraus, aus dem Schwefelwasserstoff wieder die ursprüngliche Substanz unverändert abschied. Diese Verbindung entdeckte ich in Folge einer verunglückten Elementaranalyse, als aus dem Kupferoxyd wegen des mühsam herzustellenden Materials die Substanz wieder gewonnen werden sollte; und es war somit diese Entdeckung ein Moment, welches mich auf Glycocoll führte.

Bei 100° erhitzt verliert das Kupfersalz sein Krystallwasser und nimmt eine grüne Farbe an.

Kupferbestimmung.

0,1135 Gr. Substanz lieferten im Platintiegel verbrannt 0,0399 Gr. Kupferoxyd, entsprechend 35,15 %, während die Formel:

$$(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$$

35,25 % verlangt.

Die Lösung der Substanz giebt mit concentrirtem Platinchlorid und Salzsäure ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Doppelsalz in schönen orangefarbenen Prismen, welches aber wegen Mangels an Material für die Analyse in nicht hinreichender Menge erhalten werden konnte.

Ebenso krystallisirte die Substanz mit Schwefelsäure versetzt und durch Alkohol gefällt in länglichen Nadeln. Diese Säureverbindung hat Wippermann*) später sorgfältig untersucht.

Nach allen diesen Thatsachen liegt der Schluss nahe, dass der zuletzt beschriebene Körper Glycocoll ist. Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Körpers liessen einen Schluss

*) Dissertationsschrift »Ueber Tricyanwasserstoff« S. 15.

auf den ursprünglichen aus der Mischung von Epichlorhydrin und Blausäure entstandenen Körper zurückthun.

Ersterer Körper nähert sich seiner Zusammensetzung nach der Blausäure:

	Berechnet.	Gefunden als Mittel der obenstehenden Analysen.
C.	44,44	45,60
H.	3,70	4,20
N.	51,85	52,17

Da es aber die bestimmte Cyanwasserstoffsäure CNH nicht ist, so könnte es möglicherweise ein Polymeres derselben sein. So hätte das Epichlorhydrin also überhaupt keine chemische Verbindung mit der Blausäure gebildet, sondern nur durch Contactwirkung die Polymerisation der Blausäure hervorgerufen.

Ich glaubte dies damals annehmen zu müssen, bis später Wippermann nachgewiesen hat, dass die Blausäure durch freiwillige Zersetzung sich polymerisire, wenn Körper vorhanden seien, die die etwa bei der Zersetzung vorhandenen Säuren bänden, was er z. B. durch kohlensaure Alkalien erreicht hat. Das Epichlorhydrin spielt bei obigem Prozess dieselbe Rolle, wie die Alkalien vermöge seiner Eigenschaft Säuren zu binden.

Diese eigenthümliche Modification der Blausäure wäre unter Aufnahme von Wasser und Austritt von Kohlensäure und Ammoniak zu Glycocoll geworden:

$$C_3H_3N_3 + 4H_2O = C_2H_5NO_2 + CO_2 + 2NH_3,$$

eine Reaction, die Wippermann*) auch bestätigt hat, oder wie derselbe die Formel aufgestellt hat:

$$C_3N_3H_3 + BaH_2O_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CBaO_3 + C_2NH_5O_2.$$

Denkt man sich diese krystallinische Blausäure aus drei Molecülen einfacher Blausäure gruppirt, so können nicht alle

*) Dissertationsschrift S. 26.

drei Gruppen gleich sein, da beim Behandeln mit Alkalien Kohlensäure und Ammoniak auftreten. Wären alle drei Glieder gleich, so müssten drei Molecüle Ammoniak und drei Molecüle Ameisensäure entstehen.

Es bestände in dem Körper vielleicht eine Zusammenlagerung von Cyan- mit Isocyangruppen und daher die verschiedene Spaltung.

Wippermann*) hat später bei eingehenderer Untersuchung eine andere und richtigere Ansicht aufgestellt, die ich kurz anführen will: »Er nennt den Körper Tricyanwasserstoff und hält ihn für das Nitril einer Amidomalonsäure. Folgendes Schema drückt seine Constitution aus:

Malonsäure. Amidomalonsäure.

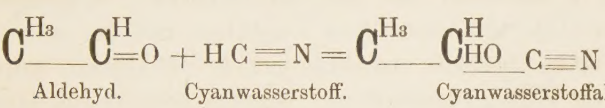
Nitril der Malonsäure. Nitril der Amidomalonsäure.

Aus einem solchen Körper müsste sich beim Einwirken von Salzsäure Amidomalonsäure und Ammoniak bilden, und analog dem leichten Zerfallen der Malonsäure in Kohlen- und Essigsäure könnte die noch unbekannte Amidomalonsäure in Kohlensäure und Amidoessigsäure oder Glycocoll zerfallen. Er hofft dass es noch gelingen werde, Malonsäurederivate aus jener Substanz zu erlangen, trotz der grossen Unbeständigkeit des Körpers.

Ueber die Reaction, nach welcher der Tricyanwasserstoff entsteht, äussert er sich etwa so: Die Cyanwasserstoffsäure polymerisirt sich, mehrere Molecüle derselben vereinigen sich zu einem Molecül. Um sich eine Vorstellung von dem Verhalten der Cyanwasserstoffsäure zu einander zu verschaffen,

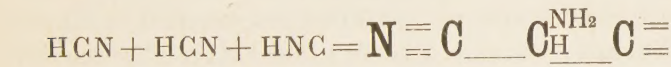
*) Dissertationsschrift S. 26—32.

fasst er das Verhalten derselben gegen Molecüle anderer Verbindungen ins Auge. Als Beispiel führt er das Verhalten des Cyanwasserstoffs dem Aldehyd gegenüber an, wobei eine Vereinigung beider Molecüle zu Cyanwasserstoffaldehyd, dem Nitril der Aethylidenmilchsäure stattfindet:



Aldehyd. Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoffaldehyd.

Wie hier nach der Spaltung des Molecüls des Cyanwasserstoffs die Elemente desselben in unterscheidbare Atomgruppen Hydroxyd- und Carbonitrilgruppe eintreten, so denkt er sich auch in ähnlicher Weise das Verhalten eines Molecüls Cyanwasserstoff zu einem zweiten und dritten und so erklärt er sich auch die Bildung des Nitrils der Amidomalonsäure:



Schliesslich sehe ich mich noch genöthigt, über die Fabrication von Epichlorhydrin, worüber verschiedene Methoden vorliegen, noch einige Worte hinzuzufügen. Meinerseits wurde stets die von Carius empfohlene Anwendung des käuflichen festen, gekörnten Natronhydrats der wässrigen alkoholischen Lösung*) desselben als die vortheilhaftere vorgezogen. Es wurden beide Methoden öfters verglichen und bei ersterer eine bei Weitem grössere Ausbeute erzielt. Praktisch wurde die Bereitung des Epichlorhydrins, welches pfundweise dargestellt wurde, etwa so ausgeführt.

In einem Rundkolben von etwa 200—250 Cc. Inhalt, dessen Hals bis auf etwa einen Zoll von der Wölbung abgesprengt und trichterartig ausgeweitet war, wurde reines, rectificirtes, wasserhelles Dichlorhydrin in Portionen von 50—100 Gramm gebracht; letztere war die grösste Menge, da bei kleineren Portionen die Ausbeute sich günstiger gestaltete. Hierzu kam käufliches geschmolzenes und gekörntes Natronhydrat in erbsengrossen Stücken, wie auch Pfeffer und Fittich**) bei Umwandlung des Trichlorhydrins in Dichlorglycid vorgeschlagen. Die Reaction beginnt sofort ziemlich stürmisch mit dem bekannten chloroformartig angenehmen Geruch nach Epichlorhydrin, weshalb es geboten ist, die Operation thunlichst zu beschleunigen. Das Kölbchen wird schnell mit einem Kühler in Verbindung gebracht und in einem trichterartigen Sandbade bei starker Flamme erhitzt. Der Sand wurde so um das Gefäss angehäuft, dass oben nur der kleine Glasstützen herausragte, eine Anordnung, die wesentlich zur gleichmässigen Erhitzung beiträgt. Die schnelle Erhitzung bewirkt, dass das Epichlorhydrin sogleich überdestillirt und nicht von dem entstehenden Chlornatrium festgehalten und bei steigender Temperatur zersetzt wird. Wenn brenzliche, die Augen stark angreifende Dämpfe sich entwickeln,

*) Reboul, Ann. Ch. Pharm. 122, 74.
**) ebendas. 135, 359.

ist die Reaction beendet. Theoretisch werden auf 100 Theile $C_3H_6Cl_2O$ 31,1 Theil Natronhydrat verlangt, welche 84,1 Theile C_3H_5OCl + aq. liefern sollten. Praktisch stellte sich das Verhältnis so am günstigsten.

$C_3H_6Cl_2O$ + NaHO lieferten		C_3H_5ClO + aq.
50 Gr.	17 Gr.	35 Gr.
— «	— «	31,5 «
100 «	34 «	69,5 «
75 «	30 «	55 «
75 «	35 «	54 «
75 «	32,5 «	65 «
100 «	44 «	79 «
75 «	38 «	60 «
100 «	48 «	83 «
100 «	48 «	80 «
800 Gr.	326 Gr.	612 Gr.

während 672,8 Gr. erhalten werden sollten. Daraus wurden 386 Gr. reines Epichlorhydrin vom Siedepunkt 117°C gewonnen, also 35,9%.

Demnach stellt sich das Resultat aus den beiden besten Versuchen mit 48% Na HO als das practisch vortheilhafteste Verhältnis heraus, was auch beibehalten wurde, so dass z. B. bei einer andern Reihe von genau nach Gewicht controlirten Versuchen aus 410 Gr. Dichlorhydrin, die 297 Gr. Epichlorhydrin geben sollten, 160 Gr., entsprechend 40% erhalten wurden.

Beim Rectificiren destillirt ausser Wasser viel unzersetztes mit herübergerissenes Dichlorhydrin, ausserdem Monochlorhydrin und andere nicht näher bestimmte Flüssigkeiten über.